



RUSSIAN AGENCY  
FOR PATENTS AND TRADEMARKS

(19) **RU** (11) **2 132 622** (13) **C1**  
(51) Int. Cl. <sup>6</sup> **A 23 L 1/0532, A 61 K 35/80**

(12) **ABSTRACT OF INVENTION**

(21), (22) Application: 98104941/13, 16.03.1998

(46) Date of publication: 10.07.1999

(98) Mail address:  
191025, Sankt-Peterburg, pr.Vladimirsij 1/47,  
TOO "Fitolon"

(71) Applicant:  
Tovarishchestvo s ogranichennoj  
otvetstvennost'ju "Fitolon"

(72) Inventor: Nekrasova V.B.,  
Nikitina T.V., Kurnygina V.T., Belozerskikh O.A.

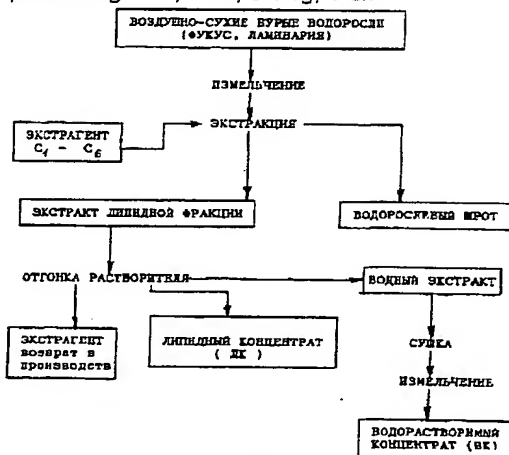
(73) Proprietor:  
Tovarishchestvo s ogranichennoj  
otvetstvennost'ju "Fitolon"

(54) **METHOD OF BROWN ALGAE PROCESSING**

(57) Abstract:

FIELD: biotechnology. SUBSTANCE: invention relates to processing of brown algae, namely, laminaria and bady wrack (*Fucus vesiculosus*) for preparing lipid concentrates and water-soluble concentrates enriched with iodine. Milled algae are extracted with an organic solvent containing 1-6 carbon atoms at ratio raw : extractant = 1:(1-20). After distillation of solvent lipid and aqueous concentrates are obtained and separated their. An aqueous extract is dried to obtain water-soluble concentrate. Method provides the most effectiveness of extraction of lipid-soluble component of brown algae which are rich with unsaturated substances and to use its as a substance for production of curative-prophylactic additions "Clamin" and "Phytolon". The powder obtained from water-soluble substances of brown algae extract is the complex of polysaccharides, mannitol, vitamins, mineral substances (including that

enriched with iodine) that can be used as the food and prophylactic addition in medicinal, food and chemical-pharmaceutical industries. EFFECT: improved method of processing. 2 cl, 1 tbl, 2 dwg, 8 ex



Фиг.2



(19) RU (11) 2 132 622 (13) C1  
(51) МПК<sup>6</sup> A 23 L 1/0532, A 61 K 35/80

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

## (12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98104941/13, 16.03.1998

(46) Дата публикации: 10.07.1999

(56) Ссылки: Возжинская В.В., Цапко А.С. и др.  
Промысловые водоросли СССР. - М.: Пищевая  
промышленность, 1971, с.195-198. RU 2028153  
C1, 09.02.95.

(98) Адрес для переписки:  
191025, Санкт-Петербург, пр.Владимирский 1/47,  
ООО "Фитолон"

(71) Заявитель:  
Товарищество с ограниченной  
ответственностью "Фитолон"

(72) Изобретатель: Некрасова В.Б.,  
Никитина Т.В., Курныгина В.Т., Белозерских О.А.

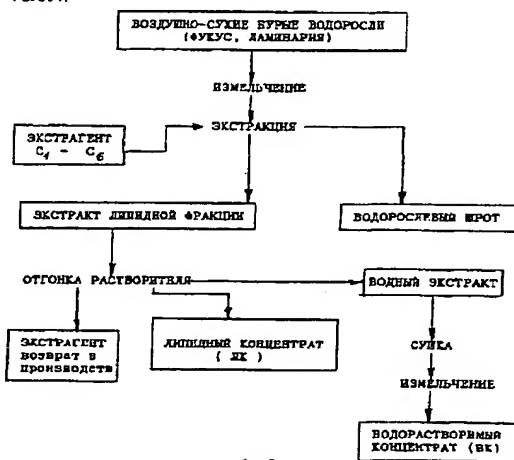
(73) Патентообладатель:  
Товарищество с ограниченной  
ответственностью "Фитолон"

### (54) СПОСОБ ПЕРЕРАБОТКИ БУРЫХ ВОДОРОСЛЕЙ

#### (57) Реферат:

Изобретение может быть использовано в пищевой, химико-фармацевтической и медицинской промышленности и касается переработки бурых водорослей, а именно ламинарии и фукуса пузырьчатого, для получения липидных концентратов из этих водорослей и водорастворимых, богатых йодом концентратов. Измельченные водоросли подвергают экстракции органическим растворителем с числом атомов углерода от 1 до 6 при соотношении сырье : экстрагент 1 : 1-20. Получают после отгонки растворителя липидный концентрат и водный экстракт, которые разделяют. Водный экстракт сушат с получением водорастворимого концентрата. Данный способ позволяет наиболее полно извлечь жирорастворимую часть бурых водорослей, богатую ненасыщенными веществами, и использовать ее в качестве субстанции для производства лечебно-профилактических добавок "Кламин" и "Фитолон". Порошок, полученный из водорастворимых веществ экстракта бурых водорослей, представляет

собой комплекс полисахаридов, маннита, витаминов, минеральных веществ (в том числе богатых йодом), может быть использован в качестве пищевой и профилактической добавки в медицинской и пищевой промышленности. 1 з.п.ф-лы, 2 ил., 1 табл.



Фиг.2

Изобретение относится к пищевой, химико-фармацевтической и медицинской промышленности и касается переработки бурых водорослей.

Известны способы переработки водорослей с целью получения из них водорастворимых продуктов медицинского и пищевого назначения, таких как альгинаты и их соли /А. С. N 1219091, МКИ А 23L 1/04, публ. 29.03.86. "Способ получения альгината натрия"; А. С. N 1450810, МКИ А 23 L 1/04, публ. 15. 01. 89 "Способ получения альгината натрия из водорослей ламинарии"/, маннита по схеме ТИН-РО / Промысловые водоросли СССР, Справочник под ред. В. Б. Возжинской и др., изд-во "Пищевая промышленность", М., 1971, 200 с./; а также комплексное получение альгината и маннита в одном процессе /Пат. РФ. 2070808, МКИ А 23 L/052, публ. 05.10.92. "Способ комплексной переработки бурых водорослей", Б. И. N 36, 1996/.

Однако известные способы направлены на получение только водорастворимых продуктов - альгинатов и маннита, на увеличение их выхода и повышение качества, а побочные продукты, не менее важные по своему химическому составу и биологическому действию, не используются. Таким побочным продуктом является концентрат ламинарии (КЛ) и его омыленная фракция - концентрат ламинарии омыленный (КЛО). Последний применяется в качестве субстанции лечебно-профилактической добавки "Кламин". Пищевая добавка "Кламин" обладает онкопрофилактическим и радиопротекторным действием /Пат. РФ. N 2034560, МКИ А 61 К 35/80, публ. 18.05.93; Пат. РФ N 2085208, МКИ А 61 К 35/80, 31/24, публ. 03.11.94, Б. И. N 21, 1997/. Благодаря эффективному биологическому действию кламина и возросшему спросу на него встает вопрос об увеличении объемов производства КЛО.

Кроме того, недостатком этих способов является то, что выход основного продукта, например маннита, неполный - 4% от исходного сырья при содержании более 6%, а альгинатов - 20-22% при содержании в сырье около 70%. Как видно, основная масса биологически активных компонентов водорослей не используется.

Известен способ получения маннита из ламинарии, в результате которого получают в качестве побочных продуктов КЛ, экстракт ламинарии (ЭЛ) и соли, названные "минерально-витаминным концентратом" (МКВ) /Некрасова В. Б., Полянская Т. Е. - Рациональное применение отходов производства маннита, ж. "Пищевая и перерабатывающая пр-сть", N 11, с. 24-25/. Эта схема подробно описана в справочнике Возжинской В. Б., Цапко А. С. и др. "Промысловые водоросли СССР", изд-во "Пищевая пр-сть", М., 1971, с. 195 - 198. Согласно этому способу водоросли высушивают, измельчают, затем проводят экстракцию ламинарии 82%-ным этиловым спиртом при соотношении сырьё : экстрагент = 1:5 и температуре кипения спирта в течение 1 часа с момента кипения. Спиртовой экстракт сливают, отгоняют растворитель, а полученную смолу и водный раствор разделяют. Водный экстракт используют для получения маннита-сырца, а затем маннита путем многократных кристаллизаций и перекристаллизаций. Смолу в настоящее

время используют для получения КЛО /см. статью Некрасовой В.Б. и Полянской Т.Е./.

Недостатком способа является его длительность и многостадийность, большие энергозатраты, а главное - низкий выход продуктов в пересчете на их содержание в исходных водорослях: маннита - около 70% и КЛ - 2,0 - 2,5% с влажностью 30% ( т. е. 1,4 - 1,7% в пересчете на сухой КЛ). Из-за указанных недостатков в Норвегии отказались от производства маннита из водорослей и получают его из другого растительного сырья /см. справочник Возжинской В. Б. и др. "Промысловые водоросли СССР", с. 209 /.

Известен способ получения липидного концентрата из водорослей с одновременным получением маннита, который принят нами за прототип. Способ включает следующие операции: высушивание водорослей на воздухе, измельчение, экстракцию 86-89% этанолом, отгонку из экстракта 90-95% объема растворителя, отделение водно-спиртовой фазы от липидной, растворение липидной фазы в 20-30-кратном объеме 88-92% этанола, после чего опять производят отгонку 80 - 90% объема растворителя, отделяют водно-спиртовую фазу, высушивают ЛК, а из объединенных водно-спиртовых фаз получают маннит (фиг. 1).

Однако данный способ, направленный прежде всего на получение маннита и увеличение его выхода, приводит к ухудшению качества КЛ за счет выведения из него ценных биологически активных веществ: маннита, аминокислот, полисахаридов, микроэлементов. Кроме того, в процессе выделения и очистки маннита обязательно образуются соли, которые являются отходом производства, не попадая ни в КЛ, ни в маннит, а концентрируясь в маточнике. Способ многостадийный и длительный, энергоемкий, поскольку включает 2-кратную экстракцию очень большими объемами этанола (1 : 20-30) и 2-кратную отгонку больших объемов растворителя из получаемых водно-спиртовых экстрактов.

Целью данного изобретения является упрощение технологии и улучшение качества липидного концентрата с одновременным получением водорастворимого концентрата из бурых водорослей.

Поставленная цель достигается путем экстракции измельченных воздушно-сухих бурых водорослей органическим растворителем с числом углеродных атомов C-1 - C-6 при соотношении сырьё:экстрагент 1:1-1:20 при температуре кипения растворителя, отгонки растворителя, отделения липидного концентрата (ЛК) и водного экстракта с последующей сушкой водного экстракта для получения водорастворимого концентрата (ВК) бурых водорослей.

На фиг. 1 приведены принципиальные схемы получения продуктов по прототипу, а на фиг. 2 - по предлагаемому изобретению. Как видно из фиг. 1 и 2, предлагаемый способ значительно менее трудоемок, включает меньше технологических операций и значительно меньший расход экстрагента.

Ниже приведены примеры получения КЛ и ВК из бурых водорослей.

Пример 1. 200 кг воздушно-сухой ламинарии измельчают на

модернизированном измельчителе (Волгарь-5) и транспортером ТЗК-5 подают в экстрактор. Экстракцию проводят дефлегмационно-оросительным методом в экстракторе периодического действия с внутренним холодильником-конденсатором и выносным подогревателем. Загрузка измельченной водоросли в экстрактор производится через верх, а выгрузка шрота - через откидывающийся нижний люк. Экстракцию проводят при включенном обратном холодильнике и кипящем в подогревателе 95%-ном спирте при соотношении сырье: экстрагент = 1:1 в течение 4 час. Низкий жидкостной модуль экстракции обусловлен типом экстрактора, позволяющего многократно использовать один и тот же объем спирта за счет его многократного испарения в выносном подогревателе и многократной конденсации в конденсаторе-холодильнике. Спирт при конденсации в виде флегмы стекает на измельченное сырье и затем, испаряясь, повышает концентрацию проэкстрагированных компонентов сырья. Процесс как бы совершается по замкнутому циклу.

По окончании экстракции спиртовой экстракт сливают самотеком через нижний штуцер в течение 1 часа в приемник, снабженный предохранительной сеткой, откуда перекачивают насосом в отгонный куб, снабженный прямым холодильником и паровой рубашкой. Отгонку спирта производят при температуре 80-90°C до прекращения конденсации спирта в приемнике, что видно по смотровому фонарю, установленному на трубопроводе между холодильником и приемником спирта. Спирт возвращают в производство, а остаток - ЛК в горячем виде сливают в приемник, где при охлаждении до комнатной температуры происходит разделение КЛ и водного экстракта, сливаемого через нижний штуцер приемника. Выход КЛ - 5,5 кг или 2,89% от абсолютно сухой массы (а.с.м.) ламинарии.

Шрот ламинарии, оставшийся в экстракторе, обрабатывается острым паром с получением обесспиртованного продукта, используемого после сушки в качестве пищевой или кормовой добавки. Получаемый при этом водный экстракт присоединяют к экстракту, отделенному от ЛК.

Водный экстракт сливают в приемник, снабженный металлической сеткой, а затем сушат на вальцовой сушилке СЛА-250 при давлении пара 0,19 + 0,1 кг/кг, высушенную массу ВК измельчают до порошка на дробилке КДУ. Выход ВК - 19 кг или 10% от а.с.м. ламинарии.

Пример 2. 200 г воздушно-сухой ламинарии в колбе с обратным холодильником экстрагируют метанолом на кипящей водяной бане при температуре кипения растворителя, соотношении сырье: экстрагент = 1:10 в течение 1 часа. Полученный экстракт вместе со шротом выливают на воронку с капроновым фильтром. Полученный фильтрат отгоняют в колбе с прямым холодильником для регенерации экстрагента. При отстаивании остатка в колбе при комнатной температуре в течение 5 час. происходит разделение массы на ЛК и водный экстракт. Последний выпаривают досуха в вакууме в сушильном

шкафу при температуре 60°C и остаточном давлении 40 мм рт. ст. Полученную сухую массу растирают в фарфоровой ступке до получения порошка ВК. Выход ЛК - 8,17 г, выход ВК - 20,9 г, что составляет соответственно 4,3% и 11,0% от а.с.м. ламинарии.

Пример 3. Проведен аналогично примеру 2 со следующими изменениями. В качестве экстрагента используют изопропиловый спирт при соотношении ламинария: экстрагент = 1:17, время экстракции - 1,5 час. Выход ЛК составил 7,8 г (4,1%), выход ВК - 23,75 г или 12,5% от а.с.м. ламинарии.

Пример 4. Проведен аналогично примеру 2 со следующими изменениями. В качестве экстрагента используют гексан. Соотношение ламинария: гексан = 1:15, время экстракции 2,5 час. Отработанный шрот обрабатывают острым паром с лабораторным паровиком, а полученный конденсат присоединяют к водному экстракту. Выход ЛК - 9,9 г или 5,2%, выход ВК - 22,4 г или 11,8% от а.с.м. ламинарии.

Пример 5. Проводят аналогично примеру 2, но в качестве сырья используют фукус пузырчатый, в качестве экстрагента используют 95%-ный этиловый спирт при соотношении сырье: экстрагент = 1:10 и времени экстракции 2 часа. Выход ЛК - 9,4 г или 5,1%, ВК - 19,9 г или 10,8% от а.с.м. фукуса.

Пример 6. Проводится аналогично примеру 5 со следующими изменениями. Экстрагент - метанол, соотношение фукус: экстрагент = 1:20, время экстракции 1,5 час. Выход ЛК - 10,1 г или 5,5%, выход ВК - 23,6 г или 12,8% на а.с.м. сырья.

Пример 7. Проводят аналогично примеру 5 со следующими изменениями. Экстрагент - изопропанол, соотношение фукус: экстрагент = 1:15, время экстракции 2,5 часа. Выход ЛК - 10,4 г или 5,64%, ВК - 20,6 г или 11,2% на а.с.м. фукуса.

Пример 8. Проводят аналогично примеру 4 со следующими изменениями. В качестве сырья берут фукус, в качестве экстрагента - гексансодержащую фракцию - бензин БР-1 перегнанный с  $t_{\text{кип.}}$  в 70-100°C, соотношение фукус:бензин = 1:10. Выход ЛК - 11,2 г или 6,1%, выход ВК - 20,1 г или 10,9% от а.с.м. фукуса. Результаты опытов представлены в таблице 1.

Как следует из приведенных примеров и таблицы 1, по предлагаемому способу можно получить два биологически активных концентрата из бурых водорослей. Очевидно, что способ их получения более простой и экономичный, с меньшим количеством технологических операций, энергетических и временных затрат. Это особенно видно на примере 1, где экстракция проведена в специальном аппарате-экстракторе с выносным подогревателем, что позволяет экономить экстрагент и использовать жидкостной модуль (ЖМ) 1:1 вместо 20-30-кратного ЖМ, что приводит к существенной экономии экстрагента.

ЛК, полученный по предлагаемому изобретению, содержит практически всю липидную часть исходной водоросли. ЛК из ламинарии состоит из биоактивных компонентов, сохранившихся в природой созданных соотношениях и потому чрезвычайно полезных организму человека и

животных. В ЛК из ламинарии определены: W-3 типа жирные кислоты, стерины (саргастерол, пельвестерол, фукостерол), пигменты (производные хлорофилла, каротиноиды, в том числе бета-каротин), жирорастворимые витамины. Кроме известных липидных компонентов, благодаря предлагаемому способу дополнительно в ЛК входят сахара (маннит), незаменимые аминокислоты и белки, микроэлементы, включая йод в виде дийодаминокислот, т. е. йод, органически связанный с аминокислотами, что значительно повышает биологическую активность и пищевую ценность ЛК. ЛК из фукуса получен впервые. В нем содержатся дополнительно к компонентам ЛК из ламинарии, биоактивные вещества: фукоидан, обладающий онкопрофилактическим и противотромбозным действием, а также полифенолы, обладающие противотромбозным и фунгицидным действием.

ВК содержит водорастворимые белки, сахара (маннит), водорастворимые витамины и полисахариды, микроэлементы, в том числе селен, цинк, железо, калий, кальций, йод (в виде йодаминокислот) и др. ВК получен впервые в виде водорастворимого порошка, что значительно упрощает его хранение, введение в состав различных пищевых продуктов и транспортировку. ВК с успехом можно использовать для восполнения

дефицита микроэлементов в нашем питании, устранения йодного дефицита. Последнее особенно актуально в связи с тем, что большинство регионов России эндемичны по йоду.

Использование данного способа получения ЛК и ВК позволит значительно расширить ассортимент биологически активных добавок пищевого и фармацевтического назначения.

Необходимо учесть, что при получении ВК и ЛК переработка ламинарии и фукуса становится безотходной, т.к. хорошо известны направления использования проэкстрагированных водорослей в качестве пищевых и кормовых добавок, а также в качестве полупродукта для получения альгинатов.

#### Формула изобретения:

1. Способ переработки бурых водорослей, включающий измельчение водорослей, экстракцию органическим растворителем, отгонку растворителя, разделение липидного концентрата и водного экстракта, отличающийся тем, что экстракцию проводят органическим растворителем с количеством углеродных атомов от 1 до 6 при соотношении сырья: экстрагент, равном 1:1-20.

2. Способ по п. 1, отличающийся тем, что водный экстракт сушат до порошкообразного состояния.

Таблица 1

Сводная таблица к опытам по переработке ламинарии и фукуса

N/N при- ме- ров	Экстрагент	Ткип. °C	Соотн. сырье/эк- страгент	В ы х о д п р о д у к ц и и	
				в % на а.с.м. водорослей	
				ЛК	ВК
1	2	3	4	5	6

## Л А М И Н А Р И Я

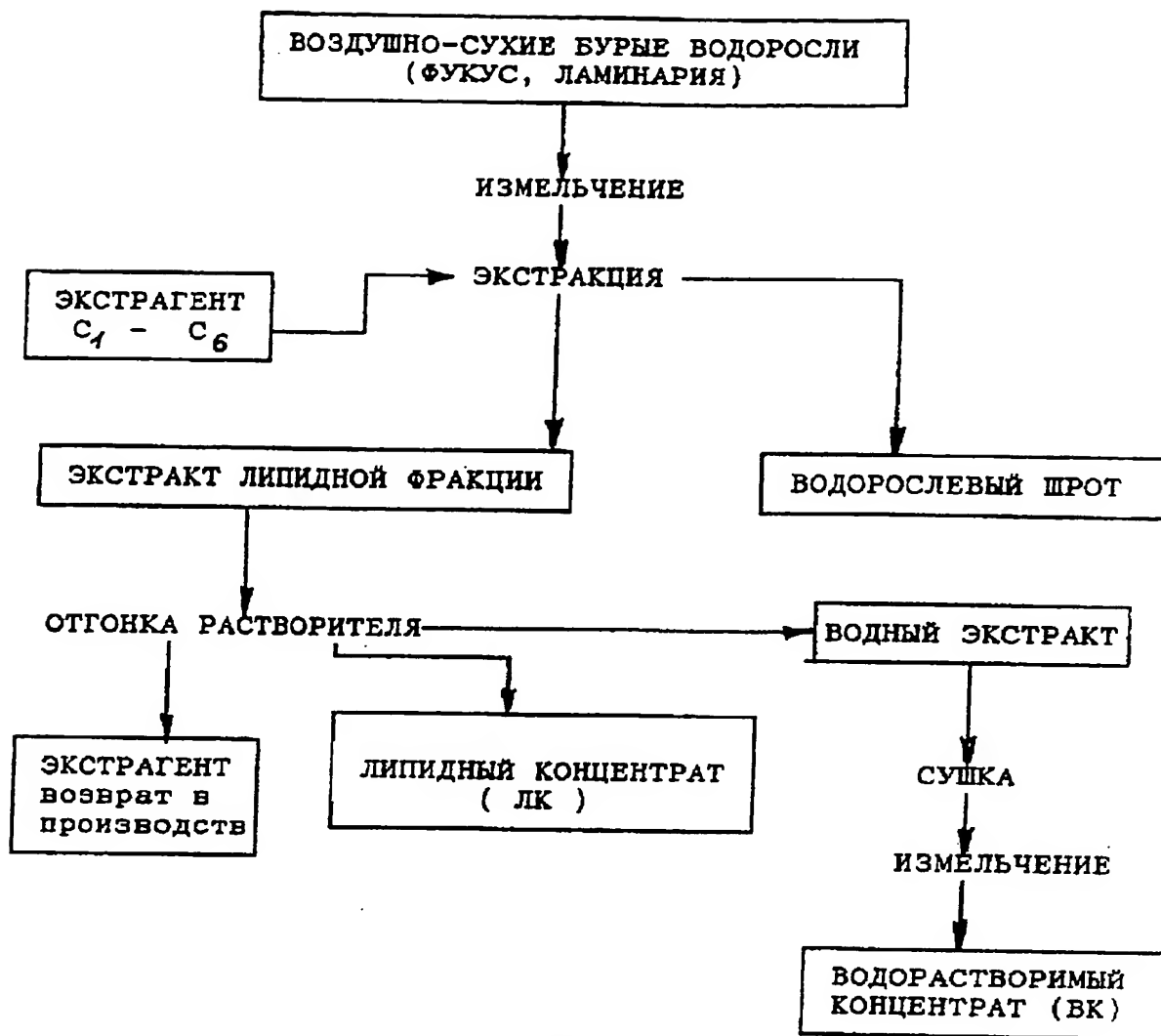
1	Этанол 95% (С -2)	78,3	1:1	2,9	10,0
2	Метанол (С -1)	64,7	1:10	4,3	11,0
3	Изопропанол (С -3)	82,2	1:17	4,1	12,5
4	Гексан (С -6)	68,7	1:15	5,2	11,8

1	2	3	4	5	6
Ф у к у с					
5	Этанол	78,3	1:10	5,1	10,8
6	Метанол	64,7	1:20	5,5	12,8
7	Изопропанол	82,2	1:15	5,6	11,2
8	Бензин пе- регн. БР-1	70-100	1:10	6,1	10,9

Примечание: количество сырья на загрузку в производственном  
оп.1 - 200 кг, в лабораторных опытах 2 - 8 - по 200 г.

RU 2132622 C1

RU 2132622 C1



Фиг.1





(19) RU (11) 2 135 518 (13) C1  
(51) МПК<sup>6</sup> C 08 B 37/00, 37/18, C 07 H  
1/08

РОССИЙСКОЕ АГЕНТСТВО  
ПО ПАТЕНТАМ И ТОВАРНЫМ ЗНАКАМ

(12) ОПИСАНИЕ ИЗОБРЕТЕНИЯ К ПАТЕНТУ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

(21), (22) Заявка: 98111675/04, 17.06.1998  
(24) Дата начала действия патента: 17.06.1998  
(46) Дата публикации: 27.08.1999  
(56) Ссылки: 1. SU 16427125 A1, 10.08.96. 2. Усов А.И., Кирьянов А.В. Биоорганич. химия. (1994), т. 20, 1342 - 1348. 3. Звягинцева Т.Н., Широкова Н.И., Елякова Л.А. Биоорганич. химия. (1994), т. 20, с. 1349 - 1358. 4. T.Nishino et al. Carbohydrate Research, (1994), V. 255, p. 213 - 224.  
(98) Адрес для переписки:  
690022, Владивосток, пр.100-летия  
Владивостока 159, Тихоокеанский институт  
биоорганической химии ДВО РАН

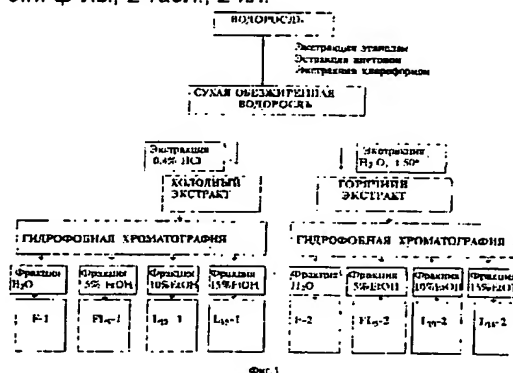
(71) Заявитель:  
Тихоокеанский институт биоорганической  
химии ДВО РАН  
(72) Изобретатель: Звягинцева Т.Н.,  
Шевченко Н.М., Попивнич И.Б., Светашева  
Т.Г., Исаков В.В., Скобун А.С., Елякова Л.А.  
(73) Патентообладатель:  
Тихоокеанский институт биоорганической  
химии ДВО РАН

(54) СПОСОБ ПОЛУЧЕНИЯ ВОДОРАСТВОРИМЫХ ПОЛИСАХАРИДОВ БУРЫХ ВОДОРΟΣЛЕЙ

(57) Реферат:

Изобретение относится к химии углеводов и касается комплексного получения биологически активных водорастворимых полисахаридов, в частности ламинаранов и фукоиданов. Способ предусматривает обработку свежих, или свежемороженых, или сухих водорослей растворителями с целью удаления низкомолекулярных веществ, экстракцию полисахаридов 0,1 N соляной кислотой при комнатной температуре и водой при 50 -60°C. Разделение ламинаранов и фукоиданов и последующее их фракционирование осуществляют с помощью гидрофобной хроматографии. Последовательно полученные экстракты полисахаридов наносят на колонки отдельно. В качестве гидрофобного сорбента используют полихром-1.

Технический результат - упрощение процесса и увеличение выхода целевого продукта. 2 з.п. ф-лы, 2 табл., 2 ил.



RU 2 135 518 C1

RU 2 135 518 C1